

Happed, alused ja pH

Materjali on koostanud Eno Paenurk

Erinevad hapete ja aluste teooriad

Arrheniuse teooria:

- Hape on ühend, mis annab vesilahuses ioniseerudes vesinikiooni (H^+).
- Alus on ühend, mis annab vesilahuses ioniseerudes hüdroksiidiooni (OH^-).

Brønsted-Lowry teooria:

- Hape on prootoni (vesinikiooni) doonor (loovutaja).
- Alus on prootoni aktseptor (vastuvõtja).

Lewisi teooria:

- Hape on elektronpaari aktseptor.
- Alus on elektronpaari doonor.

Brønsted-Lowry ja Lewisi teooria kohaselt saab hape käituda happena vaid sobiva aluse olemasolul ja vastupidi.

Näited

	Happed	Alused
Arrhenius	HCl, H ₂ SO ₄ , CH ₃ COOH	NaOH, NH ₃ , Ca(OH) ₂
Brønsted	HCl, H ₂ SO ₄ , HSO ₄ ⁻ , CH ₃ COOH	OH ⁻ , NH ₃ , CH ₃ NH ₂
Lewis	H ⁺ , Fe ³⁺ , BF ₃	OH ⁻ , NH ₃ , CH ₃ NH ₂

Millistesse lahtritesse sobib H₂O?

Tugevad ja nõrgad happed ning alused

Käsitleme Brønsted'i happeid ja aluseid.

Tugevad happed on lahuses täielikult deprotoneerunud (loovutanud prootoni).

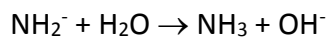
Nõrgad happed on lahuses osaliselt deprotoneerunud.

Tugevad alused on lahuses täielikult protoneeritud (liitnud prootoni).

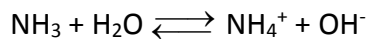
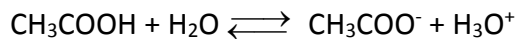
Nõrgad alused on lahuses osaliselt protoneeritud.

Teisiti öeldes:

Tugevate aluste ja hapete reaktsioonid veega kulgevad praktiliselt lõpuni:

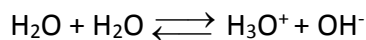


Nõrkade aluste ja hapete reaktsioonid veega ei kulge lõpuni (ainult mingi osa hapest/alusest reageerib) ning on vaadeldavad tasakaaluna:



Kui hape loovutab alusele prootoni, siis moodustuvad reaktsiooni käigus vastava happe konjugeeritud alus ning vastava aluse konjugeeritud hape. Näiteks CH_3COO^- on happe CH_3COOH konjugeeritud alus, mis tähendab et CH_3COO^- saab käituda alusena (liita prootoni). Niisamuti on NH_4^+ konjugeeritud happeks alusele NH_3 . Mida tugevam on hape, seda nõrgem on tema konjugeeritud alus ja vastupidi (hapete ja aluste tugevusest lähemalt veidi hiljem).

Eelpool toodud võrranditest nähtub, et vesi saab käituda nii happe kui ka alusena – on amfiprotsoonne. Seetõttu toimub pidevalt vees hape-alus reaktsioon vee molekulide vahel, kus üks H_2O molekul käitub happe, teine alusena:



Seda nimetatakse vee autoprotolüüsiks.

pH skaala

Vesinikioonide kontsentratsiooni kvantatiivseks väljendamiseks on loodud pH skaala, mille korral võetakse H_3O^+ ionide kontsentratsioonist negatiivne kümnendlogaritm:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

Lihtsustatult:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$$

Miinusmärgi tõttu on pH seda suurema väärtusega, mida madalam on prootonite kontsentratsioon ja vastupidi.

(*Lisainfo:* Tegemist on lihtsustusega, pH on tegelikult defineeritud lahustunud prootoni aktiivsuse kaudu $\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+}$, aga lahjades lahustes võime eeldada, et aktiivsus on arvuliselt ligikaudu võrdne molaarse kontsentratsiooniga.)

Selgituseks: Nurksulud märgivad vastava osakese tasakaalulist kontsentratsiooni ehk selle konkreetse osakese sisaldust lahuses (antud juhul prootoni).

Analüütiline kontsentratsioon (tähistatakse c tähega) on aine kontsentratsioon lahuses valmistamise järgi (ehk milline kogus ainet on lahusesse lisatud). Aine võib lisamisjärgselt aga

osaleda keemilistes protsessides (nt dissotseeruda), mistõttu aine analüütiline ja tasakaaluline kontsentratsioon ei pruugi olla võrdsed.

Sarnaselt on defineeritud ka pOH:

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]$$

Seos pH ja pOH vahel on tuletatav vee autoprotolüüsi reaktsioonivõrrandi tasakaalukonstandist, millest avaldatakse vee ioonkorrutis:

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

Sellest tulenevalt:

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

Lahuse pH arvutamine

Tugevate hapete ja aluste korral

Tugevad happed ja alused ioniseeruvad vees täielikult. Seetõttu:

$$c_{\text{hape}} = [\text{H}^+]$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = -\log(c_{\text{hape}})$$

$$c_{\text{alus}} = [\text{OH}^-]$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - (-\log [\text{OH}^-]) = 14 - (-\log(c_{\text{alus}}))$$

Ülesanne 1

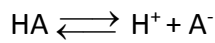
Arvuta 0,25M HBr vesilahuse pH.

Ülesanne 2

Arvuta pH lahusel, mis saadi 400 ml puhta vee ja 100 ml 0,1M NaOH lahuse kokkuvalamisel.

Nõrkade hapete ja aluste korral

Nõrkade hapete korral esineb lahuses tasakaal:



Selle reaktsiooni tasakaalukonstandist on võimalik avaldada vastava happe dissotsiatsioonikonstant K_a :

$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}^+]}{[\text{HA}]}$$

Lahuse pH leidmiseks tuleb leida $[\text{H}^+]$.

Laengubilansi kohaselt:

$$[\text{H}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-]$$

$[\text{OH}^-]$ tuleneb autoprotolüüsist ja osutub oluliseks siis, kui $[\text{H}^+]$ on lähedane 10^{-7} molaarsele (väga nõrk hape või väga madal kontsentratsioon). Üldiselt seda arvestada ei tule ning sel juhul:

$$[\text{H}^+] = [\text{A}^-]$$

Massibilansi kohaselt:

$$c_{\text{HA}} = [\text{HA}] + [\text{A}^-]$$

Arvestades laengubilanssi, saame võrrandi muuta kujule:

$$[\text{HA}] = c_{\text{HA}} - [\text{H}^+]$$

Neist tulenevalt saab dissotsiatsioonikonstandi ümber kirjutada kujul:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+]^2}{c_{\text{HA}} - [\text{H}^+]}$$

Saadud võrduse saab teisendada kujule:

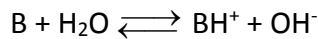
$$[\text{H}^+]^2 + K_a \cdot [\text{H}^+] - K_a \cdot c_{\text{HA}} = 0$$

Selle ruutvõrrandi positiivne lahend (kontsentratsioon ei saa olla negatiivne) vastab prootonite kontsentratsioonile, millest saab edasi leida pH.

Mõnikord on vaja leida ka happe dissotsiatsiooniastet α , mis näitab deprotoneerunud happe molekulide protsenti:

$$\alpha = \frac{[\text{A}^-]}{[\text{A}^-] + [\text{HA}]} = \frac{[\text{A}^-]}{c_{\text{HA}}}$$

Nõrkade aluste korral esineb lahuses tasakaal:



Selle reaktsiooni tasakaalukonstandist on võimalik avaldada vastava aluse dissotsiatsioonikonstant K_b :

$$K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}$$

Sarnaselt nõrga happe lahuse lahendamisele, saame aluse puhul avaldada $[OH^-]$:

$$[OH^-]^2 + K_b \cdot [OH^-] - K_b \cdot c_B = 0$$

Ruutvõrrandi positiivse lahendi kaudu on võimalik pH leida seosest:

$$pH = 14 - pOH$$

Hapete ja aluste tugevused

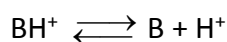
Happe või aluse dissotsiatsioonikonstandi väärtus on vastava happe või aluse tugevuse mõõduks, tihti väljendatud negatiivse kümnendlogaritmina pK_a hapete korral või pK_b aluste korral:

$$pK_a = -\log K_a \text{ või } pK_b = -\log K_b$$

Mida väiksem on K_a , seda suurem on pK_a ning seda nõrgem on vastav hape.

Mida väiksem on K_b , seda suurem on pK_b ning seda nõrgem on vastav alus. Levinud on väljendada ka aluste tugevust pK_a kaudu, kus pK_a on vastava aluse konjugeeritud happe tugevuse mõõduks. Seos pK_a ja pK_b vahel:

Vaatleme eelpool kirjeldatud alust B. Selle konjugeeritud hape BH^+ võib loovutada prootoni reaktsioonis:



BH^+ dissotsiatsioonikonstant avaldub:

$$K_a = \frac{[B][H^+]}{[BH^+]}$$

Korrutame aluse ja konjugeeritud happe dissotsiatsioonikonstandid:

$$K_a \cdot K_b = \frac{[B][H^+]}{[BH^+]} \cdot \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]} = [H^+] \cdot [OH^-] = K_w$$

$$K_a \cdot K_b = K_w$$

Võttes mõlemalt poolt miinuslogaritmi:

$$pK_a + pK_b = pK_w = 14$$

Seega mida suurem on aluse pK_b , seda väiksem on pK_a ning seda nõrgem on vastav alus.

Ülesanne 3

Arvuta 0,03 M äädikhappe (CH_3COOH) lahuse pH.

$$K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

Ülesanne 4

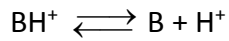
Arvuta 0,03 M ammoniaagi (NH_3) lahuse pH ning dissotsiatsiooniasete.

$$pK_a(\text{NH}_3) = 9,25$$

Soolade hüdrolüüs

Eelnevalt nägime, et aluse konjugeeritud hape võib loovutada prootoni ning niisamuti võib happe konjugeeritud alus liita prootoni. Soolalahused, mis sisaldavad nõrga aluse konjugeeritud hapet või nõrga happe konjugeeritud alust, on neutraalsest erineva pH-ga.

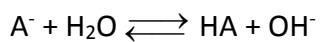
Nõrga aluse konjugeeritud happe korral on pH leitav sarnaselt nõrga happe lahusele:



$$K_a = \frac{[B][H^+]}{[BH^+]}$$

$$[H^+]^2 + K_a \cdot [H^+] - K_a \cdot c_{sool} = 0$$

Niisamuti on nõrga happe konjugeeritud aluse korral pH leitav sarnaselt nõrga aluse lahusele:



$$K_b = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]}$$

$$[OH^-]^2 + K_b \cdot [OH^-] - K_b \cdot c_{sool} = 0$$

Ülesanne 5

Arvuta 0,05 M CH₃COONa vesilahuse pH.

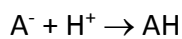
$$K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

Puhverlahused

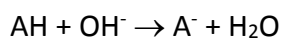
Puhverlahused sisaldavad nõrka hapet ja tema soola kujul esinevat konjugeeritud alust või nõrka alust ja tema soola kujul esinevat konjugeeritud hapet. Näiteks CH_3COOH ja CH_3COONa või NH_3 ja NH_4Cl lahus.

Puhverlahuste pH ei muutu oluliselt väikese koguse aluse või happe lisamisel ega mõõdukal lahjendamisel.

Vaatleme lahust, mis sisaldab hapet AH ja soola kujul ka tema konjugeeritud alust A^- . Lahusele happe lisamisel toimub reaktsioon:



Lahusele aluse lisamisel toimub reaktsioon:



Seega nii happe kui ka aluse lisamisel toimub reaktsioon, mis seob pH-d mõjutava lisandi (H^+ või OH^- iooni). Seetõttu ei muutu ka oluliselt lahuse pH.

Sarnane olukord kehtib ka nõrga aluse ja tema konjugeeritud happe korral.

Puhverlahust kirjeldab puhverlahuse valem, mille saab avaldada võttes K_a avaldisest miinuslogaritmi:

$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}^+]}{[\text{HA}]} \quad | \quad -\log ()$$

$$-\log K_a = -\log[\text{H}^+] - \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

$$\text{p}K_a = \text{pH} - \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

Saadud võrrandis on $[\text{A}^-]$ ja $[\text{HA}]$ tasakaalulised kontsentratsioonid. Nõrga happe korral tehakse lihtsustus, et $[\text{A}^-] = c_{\text{sool}}$ ja $[\text{HA}] = c_{\text{hape}}$. Saame Henderson-Hasselbalchi võrrandi:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{c_{\text{sool}}}{c_{\text{hape}}}$$

Aluse korral on valem kujuga:

$$\text{pH} = \text{p}K_b + \log \frac{c_{\text{alus}}}{c_{\text{sool}}}$$

Puhverlahus on üldjuhul kõige efektiivsem pH väärtustel $\text{p}K_a \pm 1$, mida nimetatakse ka puhverdusalaks. Puhvermahtuvuseks nimetatakse happe või aluse moolide arvu, mille lisamine ühele liitrile puhverlahusele muudab selle pH väärtust ühe ühiku võrra.

Ülesanne 6

90 ml 0,10 M NH₃ vesilahusele lisati 9,0 ml 0,50 M HCl lahust. Arvuta saadud lahuse pH ning puhvermahtuvus.

$$K_b(\text{NH}_3) = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

Viited

Hapete ja aluste teooria

P. Atkins, L. Jones. *Keemia alused: Teekond teadmiste juurde*, Neljas väljaanne.; Tartu Ülikooli Kirjastus OÜ: Tartu, 2013, lk 96-100, 521-563.

Puhverlahuste teooria

P. Atkins, L. Jones. *Keemia alused: Teekond teadmiste juurde*, Neljas väljaanne.; Tartu Ülikooli Kirjastus OÜ: Tartu, 2013, lk 571-578.

Lisaülesanded

Happed, alused ja pH

P. Atkins, L. Jones. *Keemia alused: Teekond teadmiste juurde*, Neljas väljaanne.; Tartu Ülikooli Kirjastus OÜ: Tartu, 2013, lk 563-570.

http://tera.chem.ut.ee/~ivo/ak1/ylesanded/HA_hari.html

Puhverlahused

P. Atkins, L. Jones. *Keemia alused: Teekond teadmiste juurde*, Neljas väljaanne.; Tartu Ülikooli Kirjastus OÜ: Tartu, 2013, lk 603-604.